

К РАСЧЕТУ МИНИМАЛЬНО-ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ С ЗАДАННОЙ НАДЕЖНОСТЬЮ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДОМ АПН И ППН

А. А. КАПЛИН, Г. Н. ЮДИН, Ю. А. ИВАНОВ, А. Н. ПОКРОВСКАЯ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Повышение чувствительности определения примесей в особо-чистых объектах от 10^{-5} - 10^{-6} % до 10^{-10} - 10^{-12} % прежде всего путем повышения абсолютной чувствительности методов является основной задачей аналитической химии. Это предполагает наличие достаточно обоснованных математических критериев оценки минимально-определяемой концентрации, предела обнаружения, точности, разрешающей способности. К настоящему времени в литературе по методу амальгамной и пленочной полярографии с накоплением такие критерии практически отсутствуют. В данной работе приведен вывод соотношений для величины минимально-определяемой с заданной гарантией концентрации C_{\min} для случая одинаковой природы сигнала C_1 и помехи C_0 . Расчеты выполнены на основе теории проверки статистических гипотез.

Задача формулируется следующим образом. Имеем две возможные концентрации C_1 и C_0 и набор экспериментальных величин анодных пиков h_1, h_2, \dots, h_n . Соответствующие концентрациям C_0 и C_1 условные распределения значений высот пиков обозначим: $P_n(h_1, \dots, h_n/C_0)$ и $P_n(h_1, \dots, h_n/C_1)$. Обозначим через H_0 и H_1 гипотезы о принадлежности выборочных значений h_1, \dots, h_n распределениям $P_n(h_1, \dots, h_n/C_0)$ или $P_n(h_1, \dots, h_n/C_1)$. Конечность выборки, на основе которой производится выбор между гипотезами H_0 и H_1 , может привести к ошибкам первого и второго рода: ошибка „ложной тревоги“ α — принимается неправильная гипотеза об отсутствии сигнала и ошибка „пропуска сигнала“ β — отвергается верная гипотеза. Правила выбора решения между гипотезами H_0 и H_1 при отсутствии априорной информации о потере дается критерием Неймана-Пирсона, согласно которому фиксируется число опытов n и ошибка I рода, и в решении минимизируется ошибка второго рода.

В нашей задаче фиксируются ошибки первого и второго рода, и рассчитывается величина

$$\Delta C = C_{\min} = C_1 - C_0 = f(n, \alpha, \beta). \quad (1)$$

Это достигается заданием порогового отношения $\ln K_0$, являющегося функцией α и β . При этом пространство выборок разбивается на два непересекающихся подмножества. В зависимости от того, к какому подмножеству принадлежит выборка, принимается соответствующее решение о наличии концентрации C_0 и C_1 .

Предварительно на основе достаточно больших выборок (до 400 измерений) нами впервые для метода АПН оценен тип распределения ве-

личин анодных токов с использованием χ^2 — критерия Пирсона. Результаты в области изученных концентраций (10^{-7} — 10^{-8} г/мл) показали удовлетворительное согласие с нормальным законом распределения¹⁾. Выборочные значения h_1, \dots, h_n независимы. Можно записать

$$n = \frac{(U_{p,\alpha} \sqrt{D_{C_0} M} + U_{p,\beta} \sqrt{D_{C_0} M})^2}{(E_{C_1} M - E_{C_0} M)^2}, \quad (2)$$

где
$$M = \ln \frac{P(h/C_1)}{P(h/C_0)}; \quad (3)$$

$$D_C = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\ln \frac{P(h/c_1)^2}{P(h/c_0)^2} \right] P(h/c) dh - (E_C M)^2; \quad (4)$$

$$E_C M = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\ln \frac{P(h/c_1)^2}{P(h/c_0)^2} \right] P(h/c) dh; \quad (5)$$

U_p — p -квантиль нормального распределения. Величины $D_C M$ и $E_C M$ можно выразить через дисперсии σ^2 и средние значения h измерений анодного пика холостого опыта и сигнала. Примем $\alpha = \beta$ и $U_{p\alpha} = U_{p\beta} = U_p$. Это предположение справедливо для аналитических измерений, так как вывод о наличии примеси в данном диапазоне концентрации при их действительном отсутствии (ошибка первого рода) и вывод об отсутствии примесей при их наличии в образце в равной степени нежелательны.

Аппроксимируем экспериментальную зависимость средней величины пика h от концентрации ионов в растворе и зависимость дисперсии от концентрации соотношениями

$$h = KC \text{ и } \sigma^2 = ac^2 + bc + d. \quad (6)$$

После подстановки значений h и σ^2 в соотношение (2) с учетом (3—5) и ряда преобразований, получим

$$C_{\min} = \frac{2U_p}{\sqrt{n} \left[\frac{2(ac+b)^2 + 2K^2(ac^2 + bc + d)}{2(ac^2 + bc + d)^2} \right]^{1/2}}, \quad (7)$$

при $2(ac+b)^2 \ll 2K^2(ac^2 + bc + d)$,

$$C_{\min} = \frac{2U_p \sigma_c}{\sqrt{n_K}}. \quad (8)$$

С учетом теоретической зависимости величины анодного тока от параметров ряда стадий

$$J = hi = KC = K_a S \cdot C \gamma \quad (9)$$

имеем

$$C_{\min} = \frac{2U_p \sigma}{\sqrt{n} K_a S \gamma} i. \quad (10)$$

Если концентрация ионов выражена в г/мл, то минимально-определяемое количество элемента %, (проценты) в объеме раствора V при навеске m определяется как

$$a, \% = \frac{2U_p V \sigma}{\sqrt{n} K_a \cdot S \cdot \gamma \cdot m} i. \quad (11)$$

¹⁾ Этот вывод может не подтвердиться в области предельно разбавленных растворов.

В общем случае (с учетом зависимости K_a и γ от параметров стадии накопления и анодного окисления

$$\sigma = f(C, h, n, S, m, Pa, Du, T, r, W, K_s, K_a, Z \text{ и др.}).$$

Из соотношения (10) и (11) следует, что минимально-определяемая с гарантией концентрация является функцией характеристик сигнала и помехи (K_a), условий накопления (γ), условий анодного окисления и регистрации (K_a, i, n) и статистических характеристик сигнала и помехи, определяемых величиной дисперсии σ^2 . При наличии холостого опыта чувствительность определения может быть повышена увеличением K_a, S, γ и уменьшением V, i , если при изменении параметров этих σ уменьшается ($n = \text{const}$). Основным условием повышения чувствительности (и точности) при наличии холостого опыта является увеличение числа измерений n . В отсутствие холостого опыта повышение чувствительности достигается увеличением n, K_a, γ, S, m , уменьшением V, i и снижением величины σ .

Зависимость дисперсии от различных факторов может быть определена постановкой эксперимента с использованием факторного планирования и решением уравнений (9) и (10) на минимум.

Выводы

Получены полуэмпирические соотношения для расчета величины минимально-определяемой с заданной надежностью концентрацией.
